

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

59-140392

(43)Date of publication of application : 11.08.1984

(51)Int.Cl.

C25D 5/50

C25D 5/26

(21)Application number : 58-012648

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 31.01.1983

(72)Inventor : NAITO HIROMITSU
YOSHINARI KAZUHIKO

(54) MANUFACTURE OF STAINLESS STEEL SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain inexpensively color stainless steel having high corrosion resistance and an arbitrary color by plating a cold rolled stainless steel sheet with Cr and by subjecting the plated sheet to annealing-thermal diffusion in an oxidizing atmosphere.

CONSTITUTION: A cold rolled stainless steel sheet is plated with Cr or a Cr alloy contg. ≥ 1 kinds among Mo, V, W and P, and the plated sheet is annealed at the recrystallization temp. W1,000° C in an oxidizing atmosphere. The Cr- freed surface layers of the stainless steel sheet are supplied with Cr, and the layers are rather enriched with Cr, so a high-quality stainless steel sheet having high corrosion resistance is obtd. By this method, color stainless steel whose color can be changed from golden yellow to brown, purplish red, blue, purplish blue or black by regulating the annealing atmosphere, temp. and time can be inexpensively manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—140392

⑤ Int. Cl.³
C 25 D 5/50
5/26

識別記号

庁内整理番号
7325—4K
7325—4K

④ 公開 昭和59年(1984)8月11日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ステンレス薄板の製造法

① 特 願 昭58—12648

② 出 願 昭58(1983)1月31日

⑦ 発 明 者 内藤浩光
北九州市八幡東区枝光1—1—
1 新日本製鐵株式会社生産技術
研究所内

⑧ 発 明 者 吉成一彦

北九州市八幡東区枝光1—1—
1 新日本製鐵株式会社生産技術
研究所内

① 出 願 人 新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番3号

⑨ 代 理 人 弁理士 矢薙知之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ステンレス薄板の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 冷延後のステンレス薄板にCrメッキをほどこし、ついで酸化性雰囲気中で再結晶温度以上1000℃以下の温度範囲において焼鈍をおこなうことを特徴とするステンレス薄板の製造方法。
- (2) 冷延後のステンレス薄板にCrを主成分としてこれにMo、V、W、Pの1種または2種以上を含有した合金メッキをほどこし、酸化性雰囲気中で再結晶温度以上1000℃以下の温度範囲において焼鈍をおこなうことを特徴とするステンレス薄板の製造方法。
- (3) 冷延後のステンレス薄板にCrメッキをほどこし、ついで酸化性雰囲気中で再結晶温度以上1000℃以下の温度範囲において焼鈍をおこない、さらに該薄板を酸洗または表面研磨して表面酸化膜を除去することを特徴とするステンレス薄板の製造方法。

- (4) 冷延後のステンレス薄板にCrを主成分としてこれにMo、V、W、Pの1種または2種以上を含有した合金メッキをほどこし、酸化性雰囲気中で再結晶温度以上、1000℃以下の温度範囲において焼鈍をおこない、さらに該薄板を酸洗または表面研磨して表面酸化膜を除去することを特徴とするステンレス薄板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はステンレス薄板の表面処理に関するものである。

従来のステンレス薄板の製造はFeにCr、Niあるいは少量のMo、Al、Ti等の添加元素を加えて製鋼し、鋼片→熱間圧延→熱延板焼鈍酸洗→光輝焼鈍、または酸洗焼鈍→酸洗・調質圧延または研磨して成品としている。

ところでステンレス鋼の主要成分であるCrは、Feに比べ酸素との親和力が高るかに強いので酸化し易く、熱間圧延、酸化焼鈍の過程でFeと共にスケールを形成し、数回の酸化—デスケールをくりかえすうちに板厚の中心成分に比べ表面層のCr成

分はかなり少なくなっている。いわゆる脱Cr層を形成している。

本発明者らが代表的フェライトステンレスであるSUS430の薄板を調べたところ、第1図に示すように板厚中心のCr量は17.1%であつたのに対し最表面のCr量は8.6%しかなかつた。ステンレス薄板の特徴はその耐食性・耐錆性にあり、それは鋼中のCr量に大きく影響するが、かんじんの最表面でCr量が欠乏しているのは大きな問題である。しかも耐食性・耐錆性に影響するのは実に最表面の数十Åから数μmの成分やCr₂O₃皮膜の緻密さにある。

ステンレス薄板の製造工程で何回かのスケール形成は避けられず、その限りにおいて表面の脱Crは避けられない。そこで最終成品にCrをメッキすることにより表面の耐食性の向上が考えられるが、メッキだけではミクロ的にみると亀裂や点欠陥があり必ずしも耐食性向上にはつながらない。

また、最近ステンレス薄板を屋根や外壁などいわゆる外装材として使用される事が増えてきた。

品質ステンレス薄板にする方法を見い出すとともに、上記焼鈍を酸化性雰囲気で行うことにより、その雰囲気、焼鈍温度、焼鈍時間の調節で黄金色から茶褐色、赤紫、青、青紫色、黒色と選択することができ、これまでの湿式化成処理よりはるかに安価にカラーステンレスを製造することができることを見出したのである。

即ち、本発明の要旨とするところは次の通りである。

- (1) 冷延後のステンレス薄板にCrメッキをほどこし、ついで酸化性雰囲気中で再結晶温度以上1000℃以下の温度範囲において焼鈍をおこなうことを特徴とするステンレス薄板の製造方法。
- (2) 冷延後のステンレス薄板にCrを主成分としてこれにMo, V, W, Pの1種または2種以上を含有した合金メッキをほどこし、酸化性雰囲気中で再結晶温度以上、1000℃以下の温度範囲において焼鈍をおこなうことを特徴とするステンレス薄板の製造方法。
- (3) 第1項の方法に、薄板を酸洗または表面研磨

この場合金属光沢として白く光るより塗装して使用される場合が多い。ところでいかに高品質の塗料を使用しようとする有機物である以上老化を防ぐことはできず、5年～10年毎に塗り替えなければならない。せつかく高耐食性のステンレスを使用しても塗装を塗り替えるのは無駄である。

また、従来のカラーステンレスは湿式化成処理した後、封孔処理をおこなうが、メッキと同じで完全に点欠陥を防ぐことはできなかつた。そこでメンテナンスフリーの無機皮膜であれば永久的に色調を保つことができる。いわゆるカラーステンレスがこのような性質を有しているが、これまでの湿式化成処理では処理時間が長いため帯状のステンレス薄板を連続的に化成処理するには無理であつたし、また設備をつくつても高価につくため製造されなかつた。

本発明者らは種々の実験の結果、最終焼鈍の前、すなわち冷延後のステンレス薄板にCrをメッキして焼鈍一熱拡散することにより表面の脱Cr層にCrを補い、むしろCrを富化することで高耐食性の高

して表面酸化膜を除去することを付加した方法。

- (4) 第2項の方法に、薄板を酸洗または表面研磨して表面酸化膜を除去することを付加した方法。
- 以下本発明を詳細に説明する。

本発明は冷延後のステンレス薄板にCrメッキを施して酸化性雰囲気中で焼鈍するものであるが、一般にCrは酸素との親和力が強くBA(光輝)焼鈍が難しい。AXガス(H₂:75%, N₂:25%)でも露点が-40℃程度に上ると酸化してテンパーカラーが生じる。反面Cr₂O₃の緻密な皮膜は酸化膜の成長を抑えO₂の存在する酸化雰囲気中で焼鈍しても、連続焼鈍炉のような短時間加熱であれば酸化膜を1000～2000Åのきれいな青色にとどめることができる。

このような事情より、本発明は0.1μm以上、好ましくは0.5μm程度迄のCrメッキをしたステンレス薄板を酸化性雰囲気(酸素又は水蒸気を含む雰囲気)中で再結晶温度以上1000℃以下の温度範囲で通常の連続焼鈍の条件で焼鈍する。この結果を示したのが、第2図であるが、同図(A)は

焼鈍前の板厚最表面から0.5～0.6 μm 迄に100%のCrメッキを施した状態を示し、同図(B)では850℃×2分の焼鈍後の状態を示している。該図で明らかのように0.1～0.2 μm の酸化膜と、Crが拡散して形成したCr-FeのCr富化合金層があり、酸化スケールを酸洗または研磨でデスクールしても高Cr高耐食性表面層を残すことができるのである。

次に、本発明が対象とするステンレス薄板について考察する。

Crメッキするステンレス薄板のCr量がどの程度必要であるか、鋼中のCr量を0～9%まで変えた試験材をつくり、Crメッキ厚さ0.3 μm をほどとし、空気比1.2の直火炉(O_2 :約5%)で850℃まで焼鈍し、酸化スケールを金属光沢がでるまで研磨して、耐食試験をおこなった。結果を表1に示す。

430並、7%Cr以上になるとSUS 430以上の耐食性を示すことがわかった。

一般にステンレスとは12%Cr以上といわれているが、ステンレス薄板の最表面はCrが少なくなっている。そこでステンレスとしての耐食性を保つように最表面のCr成分を12%以上にするには本発明法のCrメッキ・焼鈍法を用いても、鋼中のCr量が4～5%以上は必要である。

以上本発明についてCrメッキについて説明したが、CrにMo, V, W, P等の元素を1種又は2種以上、1～10%の範囲で含有させた合金メッキは、実施例にも示すように耐食性により優れ、カーステンレスとしてもまったく新しい製品を提供できるのである。

なお、CrおよびCr合金をメッキする方法は、別に限定する必要はない。すなわち、Crメッキにおいては6価Crだけでなく3価Crを使用したメッキ法でもよく、また合金メッキにおいては通常の直流電解だけでなくパルスメッキでもよい。

いずれにしても本発明は、Cr量4%以上の薄鋼板

表1 鋼中Cr量とCrメッキ-酸化焼鈍-研磨材の耐食性

試験の方法 鋼中のCr量	パクロテスト (海岸地帯1年間)	塩水噴霧テスト(35℃ 24hr) (0.5%NaCl+0.2% H_2O_2)
9.1%	B	C
7.0%	D	D
4.3%	D	E
2.0%	F	F
0.1%以下	F	F

註1) Cr以外の鋼成分はC:0.03, Si:0.25, Mn:

0.30, S:0.001, P:0.015, 残部Feである。

註2) 耐食性評価方法

- A: 錆の発生なし B: ごくわずかな点錆発生
C: かなりの点錆 D: 点錆が全面に拡がっている
E: 点錆が流れ錆色が濃い F: 錆が全面に拡がり孔食あり

Crメッキする鋼板中のCr量が2%以下に少なくなると、メッキしたCrは鋼中に拡散してしまつて、表面のCr濃度が薄くなり耐食性を保つことができない。本実験の結果は鋼中のCr量4.3%でほぼSUS

に0.1 μm 以上のCr又はCr合金のメッキを施して焼鈍し熱拡散により表面にCrを富化せしめたステンレス薄板の製造法を提供し得るものである。

これまでも普通鋼にCrメッキまたは粉末金属Crを塗布して熱拡散する、いわゆるクロマイジングはよく知られているが、熱拡散の時間が長時間であり、帯鋼のように広い面積にわたっておこなうことは例がなかつた。これまでのクロマイジングは普通鋼や特殊鋼の小さな工具や部品の耐熱性を高めるために高価についても特殊な用途に使われてきたにすぎない。

本発明のステンレス薄板にCrまたはCr合金をメッキし、焼鈍-熱拡散させる方法は従来のクロマイジングと違ってステンレス薄板の表面脱Cr層にCrを補い、逆にCr富化するものであるため極薄メッキ(0.1～0.5 μm 程度)と通常の焼鈍時間で十分である。

次に本発明法を用いてステンレス薄板を製造した実施例について述べる。

<実施例1>

SUS 409 (11%Cr) の冷延板に $0.5 \mu\text{m}$ の Crメッキをほどこし普通鋼の連続焼鈍炉 (H_2 : 1.5%, N_2 : 98.5%, 露点 -20°C) で $850^\circ\text{C} \times 2$ 分加熱した。得られた鋼板は黒灰色となり酸化膜厚みは約 2.000 \AA であった。

同一焼鈍条件でメッキしない SUS 409 の冷延板を通板したときの表面酸化膜は青紫色で約 1500 \AA の厚みであった。この二種の鋼板を金属光沢が出るまで研磨して耐食試験をおこなった結果を表 2 に示す。

表 2 Crメッキ—焼鈍—研磨後の耐食性

試験片	試験方法	バクローテスト (海岸地帯 1 年)	塩水噴霧テスト (35°C , 24 hr) ($0.5\% \text{NaCl} + 0.2\% \text{H}_2\text{O}_2$)
Crメッキ—焼鈍—研磨		C	C
メッキなし—焼鈍—研磨		E	F
SUS 409 BA材		F	F

Crメッキ—焼鈍—研磨したものは、Crメッキをしない SUS 409 の研磨材、BA材に比べ耐食性ははるかに優れていた。このCrメッキ—焼鈍材を焼鈍前と焼鈍後で表面からオージェ分析すると第 2 図の結果が得られた。第 2 図はCrメッキステンレスの焼鈍による熱拡散の状態を示したもので、同図 (A) は焼鈍前、(B) は $850^\circ\text{C} \times 2$ 分の焼鈍後の板厚最表面からの深さに応じた Fe, Cr, O の各成分の量を示している。焼鈍前では最表面より $0.5 \mu\text{m}$ まで 1.00% Cr 層であるが、焼鈍後では (B) に示すように Cr が内部へ拡散し、Cr が表面に濃縮していることがわかる。表面の酸化スケールを除去した後も Cr 富化の表面を確保することができ、その結果点欠陥を完全に防ぎ、高耐食性を示すものと思われる。

<実施例 2>

ステンレス薄板を屋根や外壁など外装に使用するため、焼鈍時のテンパーカラーを利用して安価なカラーステンレスを製造した。カラーステンレスの耐食性を高めるため SUS 430 のステンレス

薄板の冷延板に表 3 のような高耐食性の Cr および各種 Cr 合金メッキを $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ほどし、焼鈍雰囲気は普通鋼の連続焼鈍炉 (H_2 : 5%, N_2 : 95%, 露点 -40°C および -20°C) と直火酸化炉 (空気比 1.20, O_2 : 約 5%) で $850^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ まで加熱して製造した。焼鈍後の色調と耐食性を表 3 に示す。

表3 焼鈍カラーステンレス鋼板の色調と耐食性

焼鈍条件 メッキの組成	H ₂ :5+N ₂ :95 d-p-40°C		H ₂ :5+N ₂ :95 d-p-20°C		直火炉 (O ₂ :5%)	
	色調	耐食性	色調	耐食性	色調	耐食性
メッキ	茶褐色	D	青紫色	D	青	C
Crメッキ	・	C	・	B	・	B
Cr+Mo(3%)	・	C	・	C	・	B
Cr+V(3%)	・	C	・	C	・	B
Cr+W(7%)	・	B	・	C	・	B
Cr+P(5%)	黄金色	B	青緑色	B	・	B
Cr+P(5%)+W(5%)	・	A	・	B	・	A
メッキなしSUS430	茶褐色	B	青紫色	B	赤紫色	D

(注) 耐食性は塩化水素雰囲気中パクロテスト(1年間)

焼鈍雰囲気中のH₂: 5%, N₂: 95%は普通鋼で還元雰囲気であるが、SUS430では露点-40°Cでも弱酸化性雰囲気であり、わずかにテンパーカラーが生じる。CrおよびCr合金メッキも同様に酸化する。雰囲気の露点が-20°C程度に上ると酸化はかなりひどくなり、直火炉のO₂を含む雰囲気よりも酸化膜は厚くなる傾向にある。焼鈍雰囲気と耐食性の関係はほとんど変わらないが、露点-20°Cでやや劣る傾向にある。いずれにしても、メッキをしないSUS430に比べCrおよびCr合金メッキをほどこして焼鈍したステンレス鋼板は耐食性が著しく向上している。

<実施例3>

実施例2で製造したカラーステンレス(直火炉酸化焼鈍材)を、酸洗デスケール→調質圧延し、耐食試験をおこなった。結果を表4に示す。

表4 メッキ酸化焼鈍-酸洗ステンレス鋼板の耐食性

試験方法	パクロテスト (海岸地帯1年間)	塩水噴霧テスト (35°C 24hr) (0.5%NaCl+0.2%Fe ₂ O ₃)
メッキの組成		
Crメッキ	C	C
Cr+Mo(3%)	B	A
Cr+V(3%)	C	C
Cr+W(7%)	B	C
Cr+P(5%)	B	B
Cr+P(5%)+W(5%)	B	A
メッキなしSUS430	E	E

この場合の耐食性は研削の場合と同様に、酸洗でデスケールされる酸化膜は0.1μm以下で、酸洗後の表面もCr富化層が十分に残り耐食性に優れていることがわかる。

4. 図面の簡単な説明

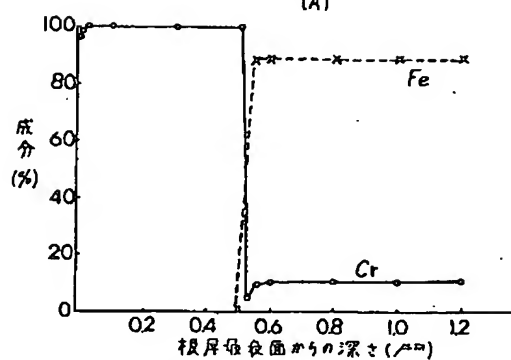
第1図はSUS430冷延板の表面から厚さ中心へ向けてのCr量の变化を示すグラフ、第2図はCrメッキステンレス鋼板の焼鈍による熱拡散の状態を示すグラフで(A)は焼鈍前、(B)は焼鈍後を示す。

特許出願人 代理人

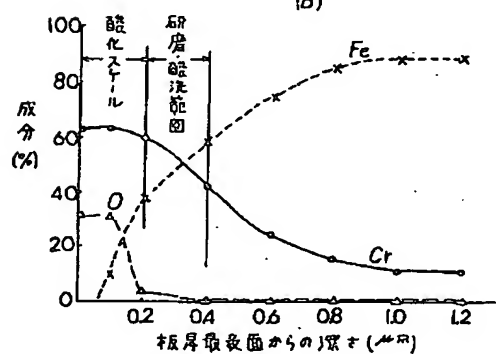
井越士 矢 野 知 之
(ほか1名)

第 2 図

(A)



(B)



第 1 図

